

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-26534

⑤ Int.Cl.⁴

C 07 C 69/003

識別記号

庁内整理番号

A-8018-4H

④ 公開 昭和64年(1989)1月27日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑬ 発明の名称 新規ヒマシ油脂肪酸エステル

⑰ 特 願 昭62-184322

⑱ 出 願 昭62(1987)7月22日

⑲ 発 明 者 草 川 勉 三重県四日市市羽津山町16-1
⑲ 発 明 者 辻 定 昭 三重県四日市市水沢町2580番地
⑲ 発 明 者 小 野 勝 司 三重県四日市市あさけが丘2丁目1-146
⑳ 出 願 人 伊藤製油株式会社 三重県四日市市末広町13番26号
㉑ 代 理 人 弁理士 大石 征郎

明 細 書

1 発明の名称

新規ヒマシ油脂肪酸エステル

2 特許請求の範囲

1. ビスフェノール類アルキレンオキシサイド付加物のヒマシ油脂肪酸モノまたはジエステル。
2. ビスフェノール類アルキレンオキシサイド付加物が、ビスフェノールAのアルキレンオキシサイド2～5モル付加物である特許請求の範囲第1項記載のエステル。

3 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、ヒマシ油脂肪酸エステル、殊に、防食性のすぐれた二液型ウレタン塗料のポリオール成分として有用なビスフェノール構造を内包する低粘度エステルに関するものである。

従来の技術

タール系防食塗料

防食塗料としては、従来より、コールターエナメル、アスファルト、タールエポキシ塗料、タ

ールウレタン塗料などのタール系防食塗料が使用されている。

ウレタン系防食塗料

また、ヒマシ油系ポリオールおよびビスフェノール系ポリオールをポリオール成分として使用するウレタン系防食塗料の研究も種々なされている。

すなわち、ヒマシ油系ポリオールは一般に粘度が低いため高濃度処方が可能になると共に、低発泡性であること、耐水性を付与できること、耐衝撃性、無機物分散性を付与することができることなどの利点があるが、反面金属密着性が不足すること、防食性が必ずしも充分ではないこと、耐アルカリ性が不足することなどの欠点を持っている。一方、一般に良く知られているエピクロヒドリン・ビスフェノール型エポキシ樹脂は、金属に対する密着性付与という点で極めてすぐれているが、硬くて脆い上に耐水性に乏しいという欠点を持っている。同様に、エポキシ樹脂エステルやビスフェノールアルキレンオキシサイド付加ポリオ

ールも上記のような欠点を持っている。

このようにヒマシ油系ポリオールとビスフェノール系ポリオールは、塗料用組成物の材料としてそれぞれ長所、短所を補い、助長する関係にあるので、ヒマシ油系ポリオールとビスフェノール系ポリオールとをポリオール成分として用いるウレタン組成物の研究が種々なされてきた。

(ビスフェノール・エピクロルヒドリン型エポキシ樹脂使用)

上述の防食ウレタン塗料のうち、ビスフェノール・エピクロルヒドリン型エポキシ樹脂を使用するものとして、次のような出願がある。

特開昭58-18397号公報(特開昭51-41737号公報)には、

(A) ヒマシ油と分子内に水酸基を2~4個有する化合物との混合ポリオール、およびエポキシ化合物と脂肪酸モノカルボン酸との反応により得られるエポキシ変性体からなる混合物、

(B) 有機ポリイソシアネート、

(C) 顔料及び必要に応じてその他の添加剤、

3

および高分子量ポリオール(ヒマシ油系ポリオール、ポリエーテルポリオール)からなる活性水素成分(B)を必須成分としてなる防食塗料用の組成物が示されている。

特開昭57-92060号公報には、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートからなるNCO成分(A)ならびにビスフェノール類のオキシアルキレンエーテルおよび高分子量ポリオール(ヒマシ油系ポリオール、ポリエーテルポリオール)からなる活性水素成分(B)を必須成分としてなるポリウレタン系防食塗料用の組成物が示されている。

発明が解決しようとする問題点

しかしながら、上記のうちタール系防食塗料は、防食性の点ではすぐれているものの、低温における硬化性、脆化防止性、耐衝撃性、可撓性が必ずしも良好ではない上、タールは発ガン物質を含んでいるのでその使用が制限される傾向にある。また、タールエポキシ塗料は硬化時間が長く、特に冬期の低温時は硬化が遅きにすぎて実用

からなる防食塗料が示されている。

特開昭54-87737号公報には、ビスフェノール型エポキシ樹脂1モルに脂肪酸(ヒマシ油脂肪酸など)2モルを反応させて得られるエポキシエステル、末端ヒドロキシル化ポリブタジエン、および1分子中に3個のヒドロキシル基を有する多価アルコール1モルと脂肪酸(ヒマシ油脂肪酸など)1モルとを反応させて得られる脂肪酸エステルを含有してなる防食ウレタン塗料用樹脂組成物が示されている。

(ビスフェノールのアルキレンオキシサイド付加物使用)

上述の防食ウレタン塗料のうち、ビスフェノールのアルキレンオキシサイド付加物とヒマシ油系ポリオールとを混合使用するものとして、次のような出願がある。

特開昭57-44678号公報には、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートからなるNCO成分(A)ならびにビスフェノール類のオキシアルキレンエーテル、低分子量ポリオール

4

上問題がある。この対策としてタールウレタン塗料が冬期だけ使用されることもあるが、タールウレタン塗料は防食性がタールエポキシ塗料に比しかなり劣るという問題がある。

ヒマシ油系ポリオールおよびビスフェノール系ポリオールを用いた防食ウレタン塗料のうち、ビスフェノール・エピクロルヒドリン型エポキシ樹脂を使用するものは、一般に高粘度液体か固体であるため、無溶媒またはハイソリッド塗料としての使用には著しい用途制限を受ける。

ヒマシ油系ポリオールおよびビスフェノール系ポリオールを用いた防食ウレタン塗料のうち、ビスフェノールのアルキレンオキシサイド付加物を使用するものも、次のような問題点がある。すなわち、ビスフェノールのアルキレンオキシサイド付加物は、アルキレンオキシサイドの付加モル数が多いと粘度は低下するが、エーテル結合の影響で防食性が阻害されるため、防食塗料の目的にはアルキレンオキシサイドの付加モル数が小さいものを用いる必要がある。ところがアルキレンオキシサイドの

5

6

付加モル数の小さいものは粘度が高くなるため、低粘度のヒマシ油系ポリオールと併用してポリイソシアネートとの反応に供するときに、混合操作に細心の注意を払わないと均一反応に支障を生ずることがある。

本発明は、ヒマシ油系ポリオールおよびビスフェノール系ポリオールを用いた防食ウレタン塗料における上記のような問題点を克服することを目指すものである。

問題点を解決するための手段

上記問題点を解決するため各種の化合物を合成し、そのウレタンポリオールとしての有用性を調べた結果、ビスフェノール類アルキレンオキサイド付加物のヒマシ油脂肪酸モノまたはジエステルがこの目的に有用であることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明の新規ヒマシ油脂肪酸エステルは、ビスフェノール類アルキレンオキサイド付加物1モルに、ヒマシ油、ヒマシ油脂肪酸またはヒマシ油脂肪酸アルキル1～2モルを反応させることにより

製造される。

ビスフェノール類アルキレンオキサイド付加物としては、ビスフェノールA、ビスフェノールB、ビスフェノールF、ビスフェノールS、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどのビスフェノール類に、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなどのアルキレンオキサイドを付加したものが用いられる。アルキレンオキサイドの付加モル数は防食性が阻害されない範囲(通常は2～5)から選択される。上記中、本発明の目的に特に好ましいものは、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド2～5モル付加物またはビスフェノールAのエチレンオキサイド2～5モル付加物である。

ヒマシ油脂肪酸アルキルとしては、ヒマシ油脂肪酸の低級アルキルエステル、殊にメチルエステルが用いられる。

ビスフェノール類アルキレンオキサイド付加物と、ヒマシ油またはヒマシ油脂肪酸アルキルとの

7

反応は、通常、不活性ガス雰囲気下に両者をアルカリ触媒の存在下に加熱反応させることにより達成できる。ビスフェノール類アルキレンオキサイド付加物とヒマシ油脂肪酸との反応は、通常、不活性ガス雰囲気下に両者を酸触媒の存在下に加熱反応させることにより達成できる。

反応温度は160～250℃、殊に180～240℃とし、反応時間は1～10時間程度とする。

このようにして得られたビスフェノール構造を内包するヒマシ油脂肪酸エステルは、様々な用途への使用が可能であるが、二液型ウレタンシステムにおいてポリイソシアネート成分と反応させるためのポリオール成分として特に有用である。

ウレタンシステムにおけるポリイソシアネート成分としては、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ポリメライズドMDI、カルボジイミド変性MDI、トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ジフェニルスルホンジイソシアネー

8

ト、トリフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、3-イソシアネートメチルシクロヘキシルジイソシアネート、ジフェニルプロパンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート、3,3'-ジイソシアネートジプロピルエーテル、トリフェニルメタントリイソシアネート、イソフロロンジイソシアネート、ジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、1,8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタンなど、あるいはこれらのポリイソシアネートとポリオールまたはモノオールを反応させて得られる末端イソシアネートプレポリマーなどが用いられる。

ウレタン化反応に際しての本発明のヒマシ油脂肪酸エステルとポリイソシアネートとの配合割合は、ヒマシ油脂肪酸エステル中のOH基とポリイソシアネート中のNCO基との割合NCO/OHが0.8～1.4の範囲となるようにするのが、充分な硬化が図られるので好ましい。

9

10

硬化は、室温で行ってもよく、加熱下に行ってもよい。

なおウレタン化反応に際しては、必要に応じ、充填剤または顔料、難燃剤、硬化促進剤、架橋剤、触媒、消泡剤、揺変剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、レベリング剤等の添加剤を配合することができる。

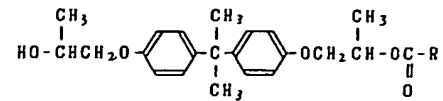
本発明のヒマシ油脂肪酸エステルをポリオール成分として用いた二液型ウレタンシステムは、港湾施設、船舶、橋梁、埋設鋼管、原油・石油製品用タンク、プラント構築物などに塗装する防食塗料として特に有用であり、木工・皮革その他金属以外の塗料としても有用である。また、コーティング剤、接着剤、コーキング剤、シーラント、ライニング剤、床材などとしても用いることができる。

作用および発明の効果

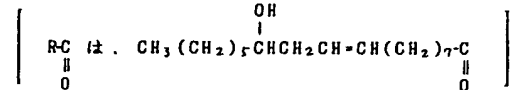
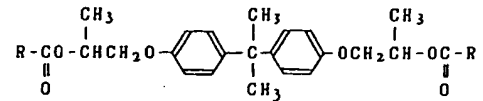
本発明のビスフェノール類アルキレンオキサイド付加物のヒマシ油脂肪酸モノまたはジエステルは、ビスフェノール類アルキレンオキサイド付加

物がビスフェノール A ^{プロピ}レンオキサイド 2 モル付加物である場合を例にとると、下記の式で表わされる。

モノエステル



ジエステル



ビスフェノール類アルキレンオキサイド付加物単位を X、ヒマシ油脂肪酸単位を Y で表わすと、本発明のヒマシ油脂肪酸エステルは、モノエステルの場合が「X-Y」、ジエステルの場合が「Y-X-Y」で表わされることになる。

従って、ウレタン化に際しこのヒマシ油脂肪酸

1 1

エステルとポリイソシアネートとを反応させれば、「X-Y」または「Y-X-Y」の単位にポリイソシアネート I が付加反応することになる。

ちなみに、ビスフェノール類アルキレンオキサイド付加物とヒマシ油との機械的混合物にポリイソシアネート I を加えて反応させるときは、これらに I がランダムに反応することになるので、得られるポリウレタンは、化学構造的にも本発明のヒマシ油脂肪酸エステルを用いたウレタンシステムとは相違することになる。

本発明のヒマシ油脂肪酸エステルは、上記 X 単位の利点である防食性、金属密着性と、上記 Y 単位の利点である低粘度性、可塑性、低発泡性、耐水性、耐衝撃性、無機物分散性とを併せ有しており、X 単位の欠点である硬くて脆い性質、耐水性の不足と、Y 単位の欠点である高い粘度、防食性の不足、耐アルカリ性の不足とは、実用上支障のない程度にまでカバーされている。

加えて、これら性質の異なる 2 種の単位 X、Y

1 3

1 2

をエステルとして分子を構成したため、ウレタンポリオールとして使用した場合、ポリイソシアネートとの均一混合性がよく、作業性が向上し、また安定した物性の硬化物が得られる。

実施例

次に実施例をあげて本発明をさらに説明する。以下「部」、「%」とあるのは重量基準で示したものである。

実施例 1

ヒマシ油脂肪酸メチル (OH 価 189.4 mgKOH/g、粘度 25 cps/25℃) 47 部 (0.147 モル)、旭電化工業株式会社製アデカポリエーテル B P X-11 (ビスフェノール A のプロピレンオキサイド 2.1 モル付加物、分子量 362、OH 価 310 mgKOH/g、粘度 10 万 cps 以上 (25℃)) 53 部 (0.148 モル)、および触媒としての和光純薬株式会社製 S M-28 (ソジウムメチラート 28%) 1 部を反応器に仕込み、窒素ガス雰囲気下、200~220℃で 3 時間、常圧で反応させ、その後リン酸で中和し、白土、セライトを加えて

1 4

ろ過し、目的とするヒマシ油脂肪酸モノエステルを得た。

得られたモノエステルのOH価は172.9mgKOH/g、粘度は5320cps/25℃であった。

実施例2

ヒマシ油脂肪酸メチルを57部(0.178モル)、BPX-11を43部(0.118モル)、触媒としてのSM-28を1部用いたほかは、実施例1と同様にしてヒマシ油脂肪酸モノエステルとジエステルのほぼ等量の混合物を得た。

得られたエステルのOH価は142.5mgKOH/g、粘度は2350cps/25℃であった。

実施例3

ヒマシ油脂肪酸メチルを63部(0.197モル)、BPX-11を37部(0.102モル)、触媒としてのSM-28を1部用いたほかは、実施例1と同様にしてヒマシ油脂肪酸ジエステルを得た。

得られたジエステルのOH価は122.3mgKOH/g、粘度は1640cps/25℃であった。

実施例4

ヒマシ油脂肪酸を46部(0.147モル)、BPX-11を54部(0.149モル)、触媒としてのポートルエンスルホン酸を0.2部用いたほかは、実施例1と同様にしてヒマシ油脂肪酸モノエステルを得た。

得られたモノエステルのOH価は133.1mgKOH/g、粘度は4480cps/25℃であった。

実施例5

ヒマシ油脂肪酸を56部(0.178モル)、BPX-11を44部(0.122モル)、触媒としてのポートルエンスルホン酸を0.2部用いたほかは、実施例1と同様にしてヒマシ油脂肪酸モノエステルとジエステルのほぼ等量の混合物を得た。

得られたエステルのOH価は120.0mgKOH/g、粘度は2980cps/25℃であった。

実施例6

ヒマシ油脂肪酸63部(0.197モル)、BPX-11を37部(0.102モル)、触媒としてのポートルエンスルホン酸を0.2部用いたほかは、実施例1と同様にしてヒマシ油脂肪酸ジエステルを得

15

た。

得られたジエステルのOH価は90.7mgKOH/g、粘度は2220cps/25℃であった。

実施例7

ヒマシ油(OH価181.8mgKOH/g、粘度680cps/25℃)を63部(0.88モル)、BPX-11を37部(0.102モル)、および触媒としてのSM-28を1部用い、窒素ガス雰囲気下、230℃で2時間、常圧で反応させ、その後リン酸で中和し、白土、セライトを加えてろ過し、目的とするヒマシ油脂肪酸ジエステルを得た。

得られたジエステルのOH価は205.0mgKOH/g、粘度は2200cps/25℃であった。

実施例8

ヒマシ油脂肪酸メチル(OH価189.4mgKOH/g、粘度25cps/25℃)61部(0.191モル)、三洋化成工業株式会社製BPE(ビスフェノールAのエチレンオキサイド4モル付加物、分子量404、OH価277mgKOH/g)39部(0.097モル)、および触媒としてのSM-28を1部用

16

い、窒素ガス雰囲気下、180~220℃で3時間、常圧で反応させ、その後リン酸で中和し、白土、セライトを加えてろ過し、目的とするヒマシ油脂肪酸ジエステルを得た。

得られたジエステルのOH価は116.6mgKOH/g、粘度は430cps/25℃であった。

実施例1~8で得られたヒマシ油脂肪酸エステルの特性値を第1表にまとめて示す。

表中、Yはヒマシ油脂肪酸メチル、ヒマシ油脂肪酸またはヒマシ油、XはBPX-11またはBPEである。

17

18

第 1 表

	Y : X モル比	OH 価 (mgKOH/g)	粘 度 (cps/25℃)
実施例 1	1 : 1	172.9	5315
実施例 2	3 : 2	142.5	2350
実施例 3	2 : 1	122.3	1640
実施例 4	1 : 1	133.1	4480
実施例 5	3 : 2	120.0	2980
実施例 6	2 : 1	90.7	2220
実施例 7	2 : 1	205.0	2200
実施例 8	2 : 1	90.7	430

第 1 表に示したように、本発明のヒマシ油脂肪酸エステルは、ウレタンポリオールとして取扱しやすい粘度を有する。

(ウレタン化反応)

試験例 1

実施例 1 ～ 8 で得たヒマシ油脂肪酸エステルとカルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアネート（日本ポリウレタン工業株式会社製ミリオネート MTL）とを $\text{NCO} / \text{OH} = 1.05 \sim 1.15$ の割合で混合後、サンドブラスト鋼板に塗布して常温に 14 日間放置し、膜厚 30 μ の乾燥塗膜を得たが、いずれの場合も容易に均一混合を行うことができた。また、二液混合物のポットライフは 50 ～ 90 時間、指触乾燥時間は 120 ～ 190 分と適度であり、得られた硬化物は、ゴバン目試験、屈曲試験、デュボン衝撃試験、耐酸性試験、耐アルカリ性試験、塩水試験において、実用上満足すべき物性を示した。

特許出願人 伊藤製油株式会社
代理人 弁理士 大石 征郎

